

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-068776

(43)Date of publication of application : 12.03.1996

(51)Int.Cl.

G01N 27/409
F02D 45/00

(21)Application number : 06-214350

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 17.08.1994

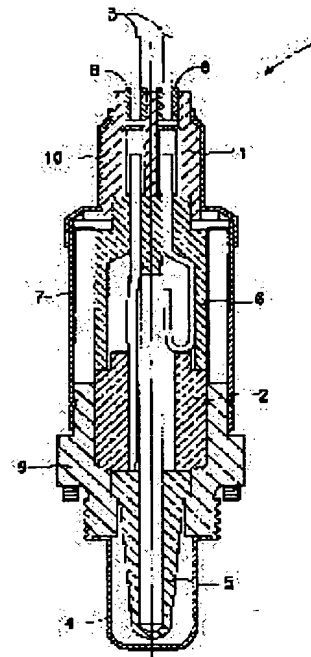
(72)Inventor : NONAKA AKIYUKI

(54) OXYGEN SENSOR WITH FLUOROELASTOMER SEAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase resistance to high-temperature circumstances by sealing an electric conductor means from a sensitive element with fluoroelastomer.

CONSTITUTION: A sensitive element 5 (platina covered zirconia, e.g.) is located in a housing 4 to generate electric signal in response to oxygen concentration in exhaust gas. A wiring 3 (an electric conductor means) is extended into a mainbody member to receive an electric signal from the sensitive element 5. The wiring 3 is extended to the outside of the mainbody member to send the signal to an oxygen control means. The wiring 3 is passed through an elastomer seal 8 to the outside of the sensor 1. The seal 8 is formed of high-temperature resistant cured elastic copolymer (fluoroelastomer). Cured elastic copolymer fluoride has high resistance to high-temperature decomposition under the existence of exhaust gas from an engine. It is used as sealing material to increase the protection of inside electric components and ensure accurate operation of the sensitive element 5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3615574

[Date of registration] 12.11.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-68776

(43) 公開日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

G01N 27/409

F02D 45/00

368 H

G01N 27/58

B

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全6頁)

(21) 出願番号 特願平6-214350

(22) 出願日 平成6年(1994)8月17日

(71) 出願人 390023674

イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー

E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY

アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
ントン、マーケット・ストリート 1007

(72) 発明者 野中 章行

神奈川県横浜市緑区田奈町10-1 B-1

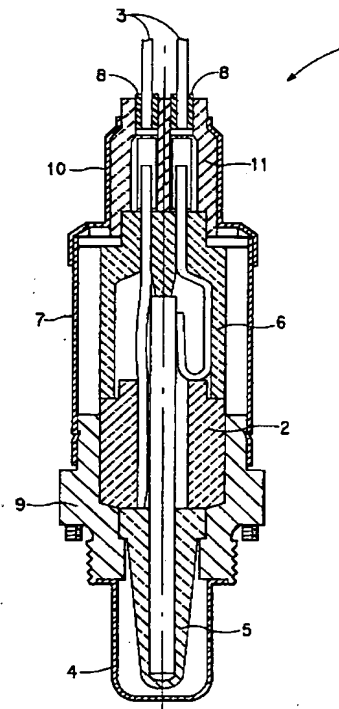
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54) 【発明の名称】 フルオロエラストマーのシールを有する酸素センサー

(57) 【要約】

【構成】 パーフルオロエラストマーのシール手段を有する酸素センサー。

【効果】 本発明の酸素センサーは、増強された温度抵抗性を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 200℃を越える温度において使用するための酸素センサーであって、前記センサーはエンジン排気ガス中の前記センサーが感知した酸素含量に対して応答して電気信号を、前記電気信号に応答して前記エンジンへの酸素の供給をコントロールする手段に供給し、前記センサーは本体部材からなり、前記本体部材は、
i) エンジン排気ガスを入れる開口、ii) 本体部材内に収容され、前記開口を通して前記本体部材に入る前記ガスに暴露され、前記ガスの酸素含量に応答して電気信号を発生する感知素子、iii) 前記電気信号を受け取りそして前記本体部材から導き出されて前記信号を前記コントロール手段に伝送する電気コンダクター手段、およびiv) 前記コンダクター手段と前記本体部材との間にシール関係を形成して、前記エンジン排気ガス以外のガスが前記感知素子と接触するようになるのを防止する手段を有する酸素センサーにおいて、前記シール手段はパーフルオロオレフィンおよび少なくとも 1 種の他のパーフルオロモノマーのキュアされた弾性コポリマーからなることを特徴とする酸素センサー。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、高温において自動車のエンジン排気ガスおよびエンジン隔壁の蒸気に対してとくに抵抗性であるシール手段を有する酸素センサーに関する。

【0002】酸素センサーは燃焼ガスの存在下に高温に暴露される。このようなセンサーは、典型的には、外部が液体または蒸気である燃料および油との接触に暴露された環境の中に位置し、これらの燃料および油から内部の感知素子および関連する回路を隔離して性能低下を防止しなくてはならない。例えば、空気中の汚染物質への感知素子の暴露はセンサーの性能に影響を与えることがある。従って、高温の環境に対して抵抗性のシール手段は効率よい作動および延長した使用寿命のために必要である。

【0003】最近の自動車用エンジンの隔壁の設計の傾向は、酸素センサーを 300℃程度に高い温度に暴露される位置に配置する必要性を発生した。このような条件は、酸素センサーの内部の機構を隔離しかつ保護するために使用される弾性シールの急速な劣化を引き起こす。このため、この分野においては、より大きい高温抵抗性を有するエラストマー材料に基づくシール手段を組み込んだ酸素センサーが要求されている。

【0004】本発明は、200℃を越える温度において使用するための酸素センサーであって、前記センサーはエンジン排気ガス中の前記センサーが感知した酸素含量に対して応答して電気信号を、前記電気信号に応答して前記エンジンへの酸素の供給をコントロールする手段に供給し、前記センサーは本体部材からなり、前記本体部材は、i) エンジン排気ガスを入れる開口、ii) 本体部材内に収容され、前記開口を通して前記本体部材に入

る前記ガスに暴露され、前記ガスの酸素含量に応答して電気信号を発生する感知素子、iii) 前記電気信号を受け取りそして前記本体部材から導き出されて前記信号を前記コントロール手段に伝送する電気コンダクター手段、およびiv) 前記コンダクター手段と前記本体部材との間にシール関係を形成して、前記エンジン排気ガス以外のガスが前記感知素子と接触するようになるのを防止する手段を有する酸素センサーにおいて、前記シール手段はパーフルオロオレフィンおよび少なくとも 1 種の他のパーフルオロモノマーのキュアされた弾性コポリマーからなることを特徴とする酸素センサーに関する。

【0005】本発明は、特定の設計の酸素センサーに限定されるものではないが、弾性コポリマーの応用を例示する目的で、図面に示された特定の設計のセンサーについて、以下に説明する。

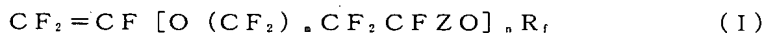
【0006】図面に示すように、酸素センサーは本体部材からなり、これは複数の相互に接続されたハウジング 4、7、9、および 10 から構成されている。感知素子 5、例えば、白金被覆ジルコニアは本体部材内に、主として本体部材のハウジング 4 内に位置している。ハウジング 4 は図面に示すように開口を有し、エンジンの排気ガスをセンサーの中に入れそして、とくに、それと接触させ、これにより感知素子をこれらのガスに暴露することができる。感知素子 5 は排気ガス中の酸素濃度に応答して電気信号を発生する。ハウジング 9 は主として本体部材の強化部材である。他の取り囲むハウジング 7、4 および 10 はハウジング 9 に直接または間接的に取り付けられており、ハウジング 9 は装置をエンジン排気システムの中に設置するために使用するネジ区画を有する。図面において配線 3 を含むように示されている電気コンダクター手段は、本体部材の中に延び込み、感知素子電気的に連絡して感知手段から電気信号を受け取る。配線 3 は、また、本体部材の外側に延びて、この信号をこの分野において普通である酸素コントロール手段（図示せず）に信号を送る。電気コンダクター手段は、また、1 系列の電気絶縁ハウジングの構成成分 2、6 および 11、例えば、セラミック材料のハウジングの構成成分を通過し、そしてこれらのハウジングの構成成分は保護のための本体部材内に取り囲まれている。配線 3 はエラストマーのシール 8 を通してセンサー 1 を出る。図示の態様においては、シール 8 は配線 3 と本体部材との間のシールを絶縁ハウジング構成成分 11 を介して間接的に形成する。別の設計として、シール 8 は電気コンダクター手段の配線と金属のハウジング構成成分との間に直接介在することができる。このシールは一般に円筒形であり、回路配線の数、大きさおよび位置に対応する孔をもち、そして配線と本体部材との間の空間を場合に依りて直接または間接的にシールする。

【0007】シール 8 の主要な機能は、センサーの内部を大気ガス殊に酸素から隔離して感知素子が排気ガスの

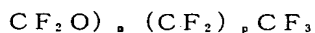
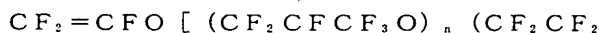
みに暴露されるようにすることにある。この隔離保護を提供する過程において、シールはまた有害な汚染物質、例えば、エンジンからの粒子または油がセンサーに入るのを防止する。シールの他の機能は、配線を本体部材内にしっかり配置し、そして配線が絶縁ハウジングに対して擦切れするのを防止することである。シールは、また、排気ガスが酸素センサーを通して大気中に逃げるのを防止する作用をする。

【0008】酸素センサーは、排気システムの中に取り付けられて排気ガスの酸素含量をモニターするために使用される。排気ガスと大気との間の酸素濃度の差は、濃度の差に比例する電気信号を感知素子5が発生するようにさせる。そのように生成した電圧は、エンジンが「リーン (lean)」(空気/燃料比が高い) で回転しているとき、低いが、エンジンが「リッチ (rich)」(空気/燃料比が低い) で回転しているとき、高い。信号は配線3を通してエンジン酸素コントロール手段に伝送され、この手段は伝送された信号に回答してエンジンへの空気/燃料混合物の供給を適当に変化させる。この装置は熱い排気ガスの中に位置するので、シール区域における温度は一般に200℃以上であり、そして315℃程度に高いことがある。

【0009】本発明の特徴は、電気配線3と本体部材(絶縁ハウジング)との間の、普通にブッシュまたはグロメットの形態の、シールの有利な構成にある。このシールはさらに詳細に後述する硬化した高温抵抗性の弾性コポリマー(フルオロエラストマー)から構成される。キュアされたフッ素化弾性コポリマーは、エンジンの排気ガスおよび疑似のエンジン隔壁の流体および蒸気の下に、高温の分解的作用に対して高度に抵抗性であ

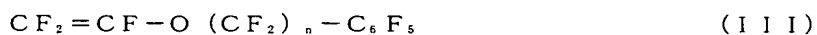


(式中、 R_f は1～6個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、 m は0または1であり、 n は0～

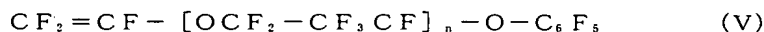
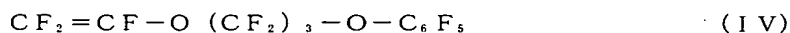


(式中、 m および n は0～10であり、そして p は0～3である。)の化合物を包含する。

【0011】少量の共重合したフッ素化キュア部位のモノマー単位は、また、パーフルオロモノマーに加えて、ポリマーの中に必要に応じて存在することができる。一般に、これらのキュア部位のモノマーは約3モル%以下の量で存在する。それらは水素原子を含まないことができるか、あるいは水素水素原子を含有することができる。適当なキュア部位のモノマーは、臭素化フルオ



(式中、 n は1～8である。)



(式中、 n は1～2である。)



り、そしてシール材料としてのその使用は内部の電気的成分の使用の保護を増強し、そして感知素子の正確な作動を保証する。このような酸素センサーは、それらが200℃を越える温度に暴露される環境における使用のために適する。

【0010】フルオロエラストマーのシール要素、例えば、シール8の製作に利用できる適当な材料は、少なくとも2種の主要なパーフルオロモノマーの共重合した単位から構成されたキュアされた弾性コポリマーから選択される。さらに、コポリマーは必要に応じてさらに少なくとも1種のフッ素化キュア部位のモノマーの共重合した単位を含有することができる。第1の主要なモノマーは、パーフルオロオレフィン、例えば、テトラフルオロエチレンである。他の主要なパーフルオロモノマーはパーフルオロ(アルキルビニル)エーテル $\text{CF}_2 = \text{CFO} (\text{R}_f' \text{O})_n (\text{R}_f'' \text{O})_m \text{R}_f$ であり、ここで R_f' および R_f'' は2～6個の炭素原子を有する異なる直鎖状もしくは分枝鎖状のパーフルオロアルキレン基であり、 m および n は独立に0～10であり、そして R_f は1～6個の炭素原子を有するパーフルオロアルキレン基である。パーフルオロ(ビニルエーテル)の好ましいクラスは式 $\text{CF}_2 = \text{CFO} (\text{CF}_2 \text{CFXO})_n \text{R}_f$ の化合物を包含し、ここで X は F または CF_3 であり、 n は0～5であり、そして R_f は1～6個の炭素原子を有するパーフルオロアルキレン基である。最も好ましいパーフルオロ(ビニルエーテル)は、 n が0または1でありそして R_f が1～3個の炭素原子を含有する。このような過フッ素化エーテルの例は、パーフルオロ(メチルビニル)エーテルおよびパーフルオロ(プロピルビニル)エーテルを包含する。他のモノマーは、式

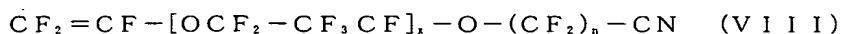
5であり、そして Z は F または CF_3 である。)および式

ロオレフィン、例えば、プロモトリフルオロエチレンおよび4-ブromo-3, 3, 4, 4-テトラフルオロブテン; 臭素化フルオロエーテル、例えば、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{OR}_f \text{CF}_2 \text{Br}$ 、(ここで R_f は1～9個の炭素原子を含有するパーフルオロアルキレン基である)、およびフッ化ビニリデンを包含する。好ましいキュア部位のモノマーは、パーフルオロフェニル(C_6F_5)またはシアノ置換基を含有するフッ素化ビニルエーテル、例えば、式

(式中、nは2~12、好ましくは2~4である。)



(式中、nは0~4、好ましくは0~2である。)および



(式中、xは1~2であり、そしてnは1~4である。)で表されるものを包含する。

【0012】フッ素化ポリマーは、また、開始剤および連鎖移動剤から誘導された末端基を含有することができる。使用する開始剤および連鎖移動剤に依存して、このような末端基は反応性でありかつ硬化反応に参加することができる。適当な開始剤は、ハロゲンの末端基源である化合物、例えば、ヨウ化水素酸、臭化水素酸、および第IA族、第IB族、第IIA族、第IIB族に属する金属、例えば、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、Zn、Cd、ならびに、遷移金属、例えば、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Pt、あるいは第III族および第IVB族に属する金属、例えば、Al、Ga、Sn、およびPbのヨウ化物および臭化物を包含する。適当な連鎖移動剤は、ヨウ化メチレン、イソプロパノール、モノヨードパーフルオロアルカン、例えば、モノヨードパーフルオロメタンおよびメタンヨードパーフルオロプロパン；臭化パーフルオロアルキル、4-ブromoパーフルオロブテン-1、1, 4-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 4-ジヨードパーフルオロヘキサン、および1, 4-ジヨードパーフルオロオクタンを包含する。

【0013】シール要素の製作のためにとくに好ましいものは、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニル)エーテル、およびパーフルオロ(8-シアノ-5-メチル-3, 6-ジオキサ-1-オクテン)のコポリマーである。

【0014】本発明において使用するシール要素の製作に使用するフルオロエラストマーの組成物は、未キュアのフルオロエラストマーおよびキュアリング剤をポリマーのキュア温度より低い温度において配合することによって製造される。次いで、配合した組成物をシール、例えば、ガメットに成形(プレス)し、プレスキュアリングし、次いで、通常、後キュアリングする。本発明の組成物は、当業者に知られているように、存在する特定の共重合したキュア部位のモノマーと組み合わせて普通に使用される架橋系によりキュアすることができる。例えば、ペンタフルオロフェニル基を含有するキュア部位が存在するとき、脂肪族ジアミンに基づくか、あるいは好ましくはビスフェノールAFの2カリウム塩 $\text{KOC}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OK}$ に基づくキュアリング剤系を使用することができる。シアノ置換基を含有するキュア部位が存在するとき、有機錫化合物に基づくキュアリング剤系を通常選択する。適当な有機錫化合物は、アリル、プロパルギル、トリフェニルおよびアレ

ニル錫硬化剤を包含する。テトラフェニル錫は、シアノ置換されたキュア部位と組み合わせて使用するために好ましいキュアリング剤である。

【0015】キュア部位のモノマーを含有するポリマー、ならびに共重合したキュア部位のモノマーをもたないポリマーは、過酸化キュアリング剤を使用する遊離基法によりキュアすることができる。例えば、組成物をキュア前に高温において加工すべきとき、50℃以上の温度において分解するジアルキルパーオキシドはことに好ましい。パーオキシ酸素に結合した第3炭素原子を有するジ第3ブチルパーオキシドは多くの場合においてとくに有益である。このタイプの最も有用なパーオキシドの例は、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3および2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンである。他のパーオキシドは、ジクミルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーベンゾエート、およびジ[1, 3-ジメチル-2-(t-ブチルパーオキシ)ブチル]カーボネートなどである。有機パーオキシドは、一般に、フルオロポリマーの100部当たり約1~3部のパーオキシドの量で存在する。また、広範な種類のパーオキシド共働剤(coagent)を使用することができ、それらのうちでトリメタリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、およびトリメチロールプロパントリメタクリレートは好ましい。パーオキシドの共働剤は、一般に、100部のフルオロポリマー当たり約1~3部の量で存在する。

【0016】さらに、二重のキュアリング系はニトリル基を含有するパーフルオロエラストマーとともに使用することができる。二重のキュアリング系は、ニトリル基を通してパーフルオロエラストマーを架橋できる錫触媒、例えば、水酸化トリフェニル錫；パーフルオロエラストマーを架橋できるパーオキシド、例えば、2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシド)-2, 5-ジメチルヘキサン；およびジエンおよびトリエンの共働剤、例えば、トリアリルイソシアヌレートから成る。キュアリング剤の使用量は、必然的に、最終生成物において望む架橋度、ならびにパーフルオロエラストマー中の反応性部分のタイプおよび濃度に依存するであろう。一般に、約1~10phrのキュアリング剤を使用することができ、そして2~5phrはほとんどの目的のために満足すべきものである。パーフルオロエラストマーとともに典型的に使用される他の添加剤、例えば、カーボンブラック、充填剤、安定剤、可塑剤、滑剤、または加工助剤は、意図する使用条件下に適切な安定性を有するかぎ

り、本発明の組成物の中に混入することができる。とくに、低温の性能はパーフルオロポリエーテルの添加により増強することができると同時に、いっそうすぐれた高温性能を保持することができる。本発明の組成物の中に使用できるパーフルオロポリエーテルは、分子のポリマー主鎖の中に酸素原子が飽和フルオロカーボン基により分離されているものである。1より多いタイプのフルオロカーボン基が分子の中に存在することができる。

【0017】フルオロエラストマー組成物の高温性能を増強するために、大きい粒子サイズのカーボンブラック 10

VF₂-HFPコポリマー
(フッ素含量66%)

酸化マグネシウム

カーボンブラック

炭酸カルシウム

キュアリング剤 I

キュアリング剤 II

なる組成物を用いて、加圧177℃×10分およびオープン加熱232℃×24時間なるキュアリング条件の下で、ブッシュを製造した。このブッシュを、オープン中 20

55.8TFE-42PMVE-2.2CNVE 100phr
コポリマー (フッ素含量73%)

クラウンエーテル

カーボンブラック

テトラフェニル錫

なる組成物を用いて、加圧204℃×15分およびオープン加熱305℃×26時間 (窒素雰囲気中) なるキュアリング条件の下で、ブッシュを製造した。このブッシュを前記と同じ老化試験に供したところ、その重量減少は僅か1%にすぎなかった (本発明例)。

【0020】 [註]

VF₂ : ビニリデンフルオリド

HFP : ヘキサフルオロプロピレン

TFE : テトラフルオロエチレン

PMVE : パーフルオロメチルビニルエーテル

CNVE : CF₂=CF-O-CF₂(CF₃)CF-O-(CF₂)₂-CN

(前記式VIIにおいてxが1でnが2であるモノマー)

クラウンエーテル : 18-クラウン-6-クラウンエーテル、(C₂H₄)₆O₆ 40

キュアリング剤 I : デュポン社製の "Viton Curative No. 20"

(ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド33重量%とVF₂-HFPコポリマー67重量%との混合物)

キュアリング剤 II : デュポン社製の "Viton Curative No. 30"

(ビスフェノールAF50重量%とVF₂-HFPコポリマー50重量%との混合物)

を使用することはとくに望ましい。約20~70phr (ゴム100重量部当たりの重量部)、好ましくは25~45重量部を含有するフルオロエラストマーは熱安定性および加工可能性の有用な組み合わせを提供することが発見された。好ましいカーボンブラックは、ASTM D3849により決定して、少なくとも100nm~500nmの平均粒子サイズを有する。

【0018】

【実施例】

100phr

3

30

6

1.8

4

で275℃の循環空気に70時間暴露する老化試験に供したところ、4%の重量減少が観察された (公知例)。

【0019】 一方、

100phr

0.3

12

3

本発明によれば、上記実施例の試験結果から明らかなように、200℃を越える温度において使用することが可能な酸素センサーが提供される。コンダクター手段が前述のキュアされたフルオロエラストマー組成物からなるシールで本体部材から隔離された本発明の酸素センサーは、200℃を越える操作温度において高度に抵抗性であり、先行技術の酸素センサーを越えた増大した使用寿命を提供する。このような本発明の酸素センサーは、自動車用エンジンの300℃程度に高い温度に暴露される位置に配置して使用するのに適合する。

【0021】 本発明の主な特徴および態様は、次の通りである。

【0022】 1. 200℃を越える温度において使用するための酸素センサーであって、前記センサーはエンジン排気ガス中の前記センサーが感知した酸素含量に対して応答して電気信号を、前記電気信号に応答して前記エンジンへの酸素の供給をコントロールする手段に供給し、前記センサーは本体部材からなり、前記本体部材は、i) エンジン排気ガスを入れる開口、ii) 本体部材内に收容され、前記開口を通して前記本体部材に入る前記ガスに暴露され、前記ガスの酸素含量に応答して電気信号を発生する感知素子、iii) 前記電気信号を受け取りそして前記本体部材から導き出されて前記信号を前記コントロール手段に伝送する電気コンダクター手段、およびiv) 前記コンダクター手段と前記本体部材

との間にシール関係を形成して、前記エンジン排気ガス以外のガスが前記感知素子と接触するようになるのを防止する手段を有する酸素センサーにおいて、前記シール手段はパーフルオロオレフィンおよび少なくとも1種の他のパーフルオロモノマーのキュアされた弾性コポリマーからなることを特徴とする酸素センサー。

【0023】2. シール手段がパーフルオロオレフィン、少なくとも1種の他のパーフルオロモノマーおよびフッ素化キュア部位のモノマーのキュアされた弾性コポリマーからなる上記第1項記載の酸素センサー。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸素センサーの1つの態様の部分的断面図である。

【符号の説明】

- 1 酸素センサー
- 2、6、11 ハウジングの構成成分
- 3 配線
- 4、7、9、および10 相互に接続するハウジング
- 5 感知素子
- 8 フルオロエラストマーのシール

【図1】

